

PROCÉDE DE PREPURIFICATION D'AIR PAR CYCLE TSA ACCELERE

5 La présente invention concerne un procédé TSA de prépurification d'air destiné à être subséquentment fractionné par voie cryogénique.

De façon classique, l'air devant être distillé par voie cryogénique est préalablement séché, décarbonaté et au moins partiellement débarrassé des polluants atmosphériques secondaires qu'il contient, tels que les hydrocarbures, les oxydes d'azote ou analogues, par
10 passage de l'air à travers une ou plusieurs masses d'adsorbants agencées dans une ou des zones d'adsorption d'une unité de prépurification d'air.

Ce procédé est couramment appelé procédé de prépurification d'air ou plus simplement procédé d'épuration en tête.

L'objet principal d'une telle prépurification est d'arrêter et d'éliminer les diverses
15 impuretés atmosphériques susceptibles d'être présentes dans le flux gazeux, jusqu'à obtenir des teneurs compatibles avec le bon fonctionnement de l'unité cryogénique alimentée avec cet air et ce, que ce soit au niveau des performances ou de la sécurité des équipements.

En effet, en l'absence d'un tel pré-traitement, on assiste à une condensation et/ou à une solidification de ces impuretés, lors du refroidissement de l'air à température
20 cryogénique, d'où il peut résulter des problèmes de colmatage de l'équipement, notamment les échangeurs thermiques, des colonnes de distillation...

Parmi les impuretés principales à éliminer figurent le dioxyde de carbone et la vapeur d'eau qui sont toujours présents dans l'air et qui se solidifient avant d'atteindre des températures cryogéniques de l'ordre de -180°C à -193°C , puisque la vapeur d'eau
25 commence à se solidifier en glace à environ 0°C , et que le dioxyde de carbone cristallise dès -56°C à sa pression triple et à environ -130°C à sa pression partielle dans l'air.

Par ailleurs, il est également d'usage d'éliminer, au moins partiellement, les impuretés dites secondaires, tels certains hydrocarbures (C_nH_m) saturés ou non et les oxydes d'azote (N_xO_y), inévitablement présents dans l'air afin d'éviter toute concentration dangereuse de ces
30 produits dans la boîte froide de l'unité de séparation cryogénique située en aval, en particulier

BEST AVAILABLE COPY

IAP9 Rec'd PCT/PTO 08 DEC 2005

PROCÉDE DE PREPURIFICATION D'AIR PAR CYCLE TSA ACCELERE

5 La présente invention concerne un procédé TSA de prépurification d'air destiné à être subséquentment fractionné par voie cryogénique.

De façon classique, l'air devant être distillé par voie cryogénique est préalablement séché, décarbonaté et au moins partiellement débarrassé des polluants atmosphériques secondaires qu'il contient, tels que les hydrocarbures, les oxydes d'azote ou analogues, par
10 passage de l'air à travers une ou plusieurs masses d'adsorbants agencées dans une ou des zones d'adsorption d'une unité de prépurification d'air.

Ce procédé est couramment appelé procédé de prépurification d'air ou plus simplement procédé d'épuration en tête.

L'objet principal d'une telle prépurification est d'arrêter et d'éliminer les diverses
15 impuretés atmosphériques susceptibles d'être présentes dans le flux gazeux, jusqu'à obtenir des teneurs compatibles avec le bon fonctionnement de l'unité cryogénique alimentée avec cet air et ce, que ce soit au niveau des performances ou de la sécurité des équipements.

En effet, en l'absence d'un tel pré-traitement, on assiste à une condensation et/ou à une solidification de ces impuretés, lors du refroidissement de l'air à température
20 cryogénique, d'où il peut résulter des problèmes de colmatage de l'équipement, notamment les échangeurs thermiques, des colonnes de distillation...

Parmi les impuretés principales à éliminer figurent le dioxyde de carbone et la vapeur d'eau qui sont toujours présents dans l'air et qui se solidifient avant d'atteindre des températures cryogéniques de l'ordre de -180°C à -193°C , puisque la vapeur d'eau
25 commence à se solidifier en glace à environ 0°C , et que le dioxyde de carbone cristallise dès -56°C à sa pression triple et à environ -130°C à sa pression partielle dans l'air.

Par ailleurs, il est également d'usage d'éliminer, au moins partiellement, les impuretés dites secondaires, tels certains hydrocarbures (C_nH_m) saturés ou non et les oxydes d'azote (N_xO_y), inévitablement présents dans l'air afin d'éviter toute concentration dangereuse de ces
30 produits dans la boîte froide de l'unité de séparation cryogénique située en aval, en particulier

pour empêcher absolument leur concentration au niveau du vaporiseur d'oxygène liquide de cette unité, jusqu' à une teneur telle que la sécurité de fonctionnement de l'unité n'est plus assurée sans autre précaution.

Pour ce faire, un procédé de prépurification peut mettre en oeuvre un seul ou
5 plusieurs lits adsorbants, situés dans un ou plusieurs adsorbeurs, couramment appelés bouteilles d'adsorption.

Les adsorbants utilisés pour éliminer ces impuretés sont notamment des zéolites échangées ou non échangées, des gels de silice, des alumines activées et/ou dopées... ou leurs combinaisons ou mélanges.

10 Certains adsorbants peuvent contenir, outre la phase active, une quantité plus ou moins importante de liant, permettant notamment de renforcer la résistance mécanique de la particule adsorbant, telle que sa résistance à l'attrition.

Les adsorbants industriels se présentent généralement utilisés sous forme de billes, plus ou moins sphériques, ovoïdes ou ellipsoïdales, ou de bâtonnet, tels des extrudés, voire
15 de formes plus complexes.

Le diamètre de ces billes (ou dimension équivalente lorsqu'il s'agit de bâtonnet) est généralement compris entre 1.5 et 4 mm et préférentiellement entre 2 et 3 mm.

Certaines particules sont formées d'un mélange de plusieurs adsorbants, par exemple un mélange de plusieurs composés de même nature, tel qu'un mélange d'une zéolite
20 Nax avec une zéolite NaLSX ou CaX, d'une zéolite X avec une zéolite A, ou bien formées de plusieurs composés de natures différentes, tel qu'un mélange d'une zéolite avec un alumine activée.

De même, un lit d'adsorption peut être formé d'un seul type d'adsorbant ou de plusieurs adsorbants distincts soit répartis en couches juxtaposées ou superposées, soit en
25 mélange intime et ce, en proportions variables.

En outre, les adsorbeurs peuvent être, selon le cas, à axe vertical ou horizontal, ou encore de type radial, c'est-à-dire que le flux de gaz à purifier y circule soit verticalement (de bas en haut), soit horizontalement (de droite à gauche, ou inversement), soit de manière centripète (radialement en direction de l'axe de l'adsorbeur) ou centrifuge (radialement en
30 éloignement par rapport à l'axe).

Lorsque des fluides, notamment les gaz, circulent au travers de masses d'adsorbants dont la surface est libre, il convient de veiller à ce que la vitesse de circulation reste inférieure à la vitesse mettant en mouvement les particules, pour éviter ou minimiser toute attrition ou érosion mécanique des particules d'adsorbant.

5 Cette contrainte fixe généralement la section de passage de l'adsorbeur, c'est-à-dire, classiquement, son diamètre.

Cependant, cette contrainte n'existe plus dans le cas des adsorbours radiaux notamment, ou tout autre type d'adsorbeur dans lequel la masse d'adsorbant est maintenue par des moyens spécifiques, telles des grilles. En effet, dans ce cas, les dimensions retenues
10 sont uniquement le résultat d'une optimisation économique entre coût des équipements et consommation énergétique directement liée aux pertes de charge à travers le système et, dans une moindre part, aux volumes morts.

Classiquement, la masse d'adsorbant est cycliquement régénérée au sein même de l'adsorbeur par chauffage et/ou balayage gazeux, avant d'être à nouveau utilisée en phase
15 d'adsorption.

Actuellement, deux types de procédés sont plus particulièrement utilisés à cette fin, à savoir les procédés PSA (Pressure Swing Adsorption = Adsorption à Pression Modulée) où l'essentiel de la puissance de régénération est apportée par une variation ou un effet de pression, et les procédés TSA (Temperature Swing Adsorption = Adsorption à Température
20 Modulée) pour lesquels la puissance de régénération est apportée par un effet de température.

De manière moins classique, des solutions hybrides sont également proposées à cette fin, notamment par le document US-A-5,614,000.

Habituellement, un cycle de procédé TSA de prépurification d'air comporte les étapes
25 suivantes :

- a) alimentation en air d'un adsorbeur et purification de l'air par adsorption des impuretés à pression super-atmosphérique et à température proche de l'ambiante, c'est-à-dire typiquement entre 0°C et 40°C environ,
- b) dépressurisation de l'adsorbeur jusqu'à la pression du gaz de régénération,
30 généralement atmosphérique,

c) régénération de l'adsorbant à pression inférieure à la pression d'adsorption, notamment par un gaz résiduaire, typiquement de l'azote impur à pression atmosphérique provenant de l'unité de séparation d'air et réchauffé jusqu'à une température supérieure à l'ambiante au moyen d'un ou plusieurs échangeurs thermiques. Il peut également arriver que
5 le gaz de régénération soit à une pression substantiellement supérieure à la pression atmosphérique du fait du procédé amont, par exemple à cause d'une distillation sous pression, le gaz de régénération étant utilisé en aval de la régénération, par exemple recomprimé. Dans ce cas, on peut envisager une phase courte pendant laquelle une étape de la régénération sera effectuée en abaissant la pression du gaz de régénération jusqu'à la
10 pression atmosphérique.

d) refroidissement à température ambiante ou sub-ambiante de l'adsorbant, notamment en continuant à y introduire ledit gaz résiduaire issu de l'unité de séparation d'air, mais non réchauffé,

e) repressurisation de l'adsorbeur avec de l'air purifié issu, par exemple, d'un autre
15 adsorbeur se trouvant en phase de production ou d'une capacité de stockage. L'azote de l'air s'adsorbe sur le ou les adsorbants provoquant un échauffement du gaz contenu dans l'adsorbeur en phase de repressurisation. L'élévation de température dépendra de la quantité d'énergie dégagée par l'adsorption d'azote, donc par la quantité d'azote adsorbé, elle même dépendante des conditions de régénération et d'adsorption.

20 f) inversion des adsorbeurs. A cette étape, l'énergie contenue sous forme de chaleur dans l'adsorbeur s'évacue avec le flux d'air, provoquant une élévation momentanée de la température en sortie d'adsorbeur (pic de température). L'amplitude et la durée de ce pic de température dépend de la quantité d'énergie stockée lors de la phase de repressurisation ainsi que du débit d'air traversant l'adsorbeur.

25 L'unité de prépurification peut être précédée par une étape de pré-refroidissement éventuel de l'air à épurer au moyen par exemple d'un (ou plusieurs) échangeur à eau froide, groupe frigorifique mécanique ou tout autre système analogue.

Un cycle de procédé PSA de purification d'air comporte, quant à lui, sensiblement les mêmes étapes a), b) et e), mais se distingue d'un procédé TSA par une absence de

réchauffement du ou des gaz résiduels durant l'étape de régénération (étape c), et donc par également une absence d'étape d).

De façon moins classique, la régénération peut s'effectuer à une pression sensiblement différente de la pression atmosphérique, soit supérieure comme on l'a déjà
5 mentionné (généralement dans le cas du TSA), soit même inférieure à cette dernière (généralement dans le cas du PSA) par utilisation dans ce cas de moyens de pompage sous vide adéquats.

De même, le gaz résiduel peut être un gaz très enrichi en oxygène, dans le cas où le produit valorisé de l'unité de séparation d'air est de l'azote, puisque, dans ce cas, l'oxygène
10 est un produit résiduel non utilisé.

Généralement, les dispositifs de prétraitement d'air comprennent deux adsorbants, fonctionnant de manière alternée, c'est-à-dire que l'un des adsorbants est en phase de production, pendant que l'autre est en phase de régénération.

De tels procédés TSA de purification d'air sont notamment décrits dans les
15 documents US-A-3,738,084 et US- 6,093,379.

Dans un procédé de prépurification, le temps de cycle est défini comme la somme des durées des étapes d'adsorption et de régénération.

En général, pour un cycle à 2 adsorbants et production continue, le temps d'adsorption est égal à la moitié du temps de cycle.

20 La durée d'adsorption dans un cycle PSA est de l'ordre de 3 à 30 minutes, tandis que dans un cycle TSA, elle est de l'ordre de 2 à 8 heures.

Le volume d'adsorbant mis en œuvre dans un cycle PSA est généralement plus faible que dans un cycle TSA car l'effet de la réduction du cycle, c'est-à-dire la moindre quantité d'impuretés à arrêter par phase, l'emporte sur le fait que la régénération de l'adsorbant n'est
25 que partielle, ce qui équivaut à une capacité inférieure d'arrêt des impuretés.

Par ailleurs, le PSA ne nécessite ni de réchauffeur, ni de refroidisseur car la régénération se fait par balayage à température ambiante.

Toutefois, l'inconvénient du procédé PSA est que la régénération nécessite un débit important de gaz. Ainsi, en première approche, on peut estimer que le volume de gaz qui doit
30 balayer le lit pour désorber totalement les impuretés doit correspondre à n fois le volume de

gaz traité en phase d'adsorption. La valeur de n est de l'ordre de 1.15 à 1.35 pour prendre en compte les différents écarts à l'idéalité.

Ainsi, si on purifie un débit de 100 Nm³/h d'air à 5 bars absolus pendant 10 minutes, il faudra pour régénérer l'adsorbant en 7 minutes (et 3 minutes pour dépressurisation et recompression), à 1.25 bar abs, un débit de l'ordre de $100 \times 1.25/5 \times 10/7 \times 1.25 = 45$ Nm³/h, soit 45% du débit d'air.

Avec des conditions plus favorables, par exemple une pression d'adsorption plus élevée, on peut diminuer ce rapport mais pour les appareils de séparation d'air les plus courants, on va généralement se trouver dans la zone 30 à 50%.

10 Dans le cas des TSA, l'énergie de désorption est très généralement apportée sous forme de chaleur véhiculée au sein de l'adsorbant par le gaz de régénération chauffé au préalable.

La quantité de gaz nécessaire est alors sensiblement plus faible, de l'ordre de 5 à 25% du débit de gaz à traiter suivant le niveau de température retenu et les détails du cycle.

15 On voit que le choix entre PSA et TSA se fait généralement sur la quantité de gaz de régénération disponible.

De là, les unités de séparation d'air destinées à produire un fort pourcentage de produits valorisés, c'est-à-dire de l'oxygène, azote moyenne pression et basse pression... n'auront que peu de gaz résiduaire, typiquement de l'azote impur basse pression, et seront donc nécessairement pourvues d'une épuration en tête de type TSA.

20 A l'inverse, les unités destinées à ne produire qu'un mono-produit, tel de l'oxygène ou de l'azote moyenne pression, disposeront généralement de suffisamment de gaz résiduaire pour utiliser un système PSA.

Dans le cas des unités TSA, les développements récents ont essentiellement consisté à vouloir réduire soit le coût de l'unité (technologies de l'adsorbant, choix de l'adsorbant...), soit à minimiser le débit de régénération pour pouvoir produire encore plus de produits purs dans la boîte froide de l'unité de séparation cryogénique de l'air (choix de l'adsorbant...).

Il est théoriquement possible de raccourcir le temps de cycle d'une épuration TSA et, par conséquent, les volumes d'adsorbants à mettre en jeu mais, ce faisant, on observe une augmentation du débit de gaz de régénération.

5 Cette augmentation du débit de gaz de régénération résulte des différentes inerties thermiques du système, indépendantes du temps de cycle et de la durée des étapes de chauffage et de refroidissement qui ne sont pas directement proportionnelle au temps de cycle.

10 En effet, avant de commencer à chauffer efficacement un lit d'adsorbant au niveau de température fixé, il faut prendre en compte l'inertie ainsi que les pertes thermiques du réchauffeur lui-même, le réchauffement des tuyauteries de liaisons et des équipements qu'elles supportent, à savoir les vannes, l'instrumentation..., le réchauffement de l'extrémité de l'adsorbeur et éventuellement des systèmes de maintien ou de filtration.

15 Comme ces éléments sont dimensionnées en fonction du débit de gaz à traiter et/ou de gaz de régénération, ils sont constants ou augmentent en taille; lorsqu'on réduit le temps de cycle de la prépurification.

De même, pour le refroidissement, en plus de la partie "adsorbant", il y a lieu de prendre en compte les éléments à refroidir en amont et en aval.

20 De manière identique, les volumes à dépressuriser puis à re-pressuriser ne sont pas proportionnels au volume d'adsorbant car une partie non négligeable, voire prépondérante, consiste en des volumes 'morts' localisés au niveau des fonds des adsorbeurs et dans les tuyauteries jusqu'aux vannes d'isolement.

En pratique, pour une durée totale de régénération de 3 heures, on va disposer de 2 heures réellement efficaces pour chauffer l'adsorbant, désorber les impuretés et refroidir.

25 Vouloir passer à un cycle de 2 heures en adsorption (et régénération) va conduire approximativement à doubler le débit de gaz nécessaire.

Toutefois, au vu des explications données ci-avant, un tel débit ne sera généralement pas disponible car sinon on aurait alors choisi, a priori, un cycle PSA et non un cycle TSA.

30 Par ailleurs, le pourcentage de chaleur effectivement utile décroît car les masses métalliques relatives aux tuyauteries, vannes, instruments de mesure et contrôle, au fond de l'adsorbeur restent constantes, alors que la masse d'adsorbants et les impuretés à désorber

diminuent lors d'une réduction du cycle, ce qui revient à augmenter de façon drastique la consommation énergétique du procédé global d'épuration.

Un autre inconvénient résultant de l'augmentation du débit de gaz de régénération est l'augmentation des pertes de charge qui se traduit, là aussi, par une augmentation de la consommation énergétique, sauf à augmenter le diamètre de l'adsorbeur en entraînant de la sorte un accroissement des inerties thermiques et des volumes morts....

On voit que jusqu'ici l'amélioration potentielle des cycles de procédé TSA passe, directement ou indirectement, par une diminution du débit nécessaire à la régénération.

A cet effet, de nombreuses méthodes ont été proposées pour fournir plus efficacement la chaleur aux lits d'adsorbants.

Ainsi, le document EP-A-766989 propose de ne chauffer qu'une partie du lit d'adsorbant grâce à un fonctionnement partiel de type PSA.

Par ailleurs, le document EP-A-815920 décrit l'introduction d'une pulsation de chaleur en partie intermédiaire de l'adsorbeur.

En outre, le document EP-A-884085 propose un procédé qui met en œuvre un chauffage interne de l'adsorbant.

On peut aussi citer le document US-A-4,312,641 qui met en œuvre des micro-ondes pour apporter l'énergie nécessaire à la désorption ; le document US-A-4,094,652 qui préconise d'appliquer un courant électrique pour effectuer une électro-désorption des impuretés retenues par l'adsorbant ; et le document US-A-2003/00337672 qui revendique la mise en place d'adsorbant dans les tubes d'un échangeur autorisant ainsi des cycles de 2 heures au lieu d'un cycle classique de 6 heures.

Dans ce contexte, le problème qui se pose est d'améliorer les procédés de prépurification d'air connus de manière à réduire de façon substantielle les cycles de prépurification par procédé TSA, en particulier le temps de cycle, et le volume d'adsorbant(s) à mettre en œuvre et ce, tout en conservant à la fois un système de chauffage simple et bon marché, c'est à dire en utilisant un réchauffeur électrique ou vapeur standard et un débit de régénération compatible avec les productions requises de produits purs, c'est-à-dire oxygène, azote et/ou argon.

La solution de l'invention est alors un procédé de prépurification d'air par adsorption mettant en œuvre deux récipients d'adsorption fonctionnant en parallèle, de façon alternée et en cycle TSA, chaque récipient contenant au moins un adsorbant agencé en au moins un lit d'adsorption, chaque cycle d'adsorption comprenant au moins :

- 5 a) une étape d'adsorption durant laquelle au moins une partie des impuretés contenues dans l'air est éliminée par adsorption sur ledit adsorbant, à une température d'adsorption (T_{ads}), l'air traversant le lit d'adsorption de manière centripète,
- b) une étape de régénération durant laquelle l'adsorbant utilisé à l'étape a) est régénéré par balayage avec un gaz de régénération à une température de régénération
10 (T_{reg}), telle que $T_{reg} > T_{ads}$, le gaz de régénération traversant le lit d'adsorption de manière centrifuge, de manière à désorber les impuretés adsorbées à l'étape a),
- c) une étape de mise en froid de l'adsorbant durant laquelle on opère une diminution de la température de l'adsorbant ayant été régénéré à l'étape b),
caractérisé en ce que :
15 - à l'étape a), la durée d'adsorption (T_{ads}) est comprise entre 60 et 120 minutes,
- à l'étape b), et éventuellement à l'étape c), le gaz de régénération est introduit dans l'un ou l'autre des récipients d'adsorption de manière à balayer dans le sens centrifuge le lit contenant l'adsorbant utilisé à l'étape a), le débit de régénération étant au cours de ces étapes inférieur ou égal à 35% du débit d'adsorption, et
20 - à l'étape b), la température de régénération est atteinte au moyen d'un échangeur de chaleur agencé à l'extérieur des adsorbants.

Selon le cas, le procédé de l'invention peut comprendre l'une ou plusieurs des caractéristiques techniques suivantes :

- préalablement à l'envoi du gaz de régénération dans un adsorbant à régénérer
25 lors d'une étape b), on opère une mise à la température de régénération du réchauffeur de régénération servant à réchauffer le gaz de régénération et de tout ou partie du circuit de chauffage situé entre ledit réchauffeur et l'adsorbant à régénérer.
- à l'étape b), on contrôle au moins un paramètre de chauffage choisi dans le groupe formé par la durée de chauffage, le niveau de température et le débit du gaz de régénération
30 de sorte que la température maximale en sortie de chaque adsorbant soit inférieure d'au

moins 30°C à la température en entrée de l'adsorbeur considéré, de préférence d'au moins 60°C, de préférence d'au moins 90°C. Par exemple, pour une température maximale d'adsorption comprise entre 50 et 70°C, pour une température de régénération maximale en entrée de 120 à 160°C

- 5 - à l'étape a), on met en œuvre en tant qu'adsorbant au moins une zéolite et, de préférence, au moins une alumine.
- à l'étape b), le gaz de régénération est de l'azote ou un gaz riche en azote.
- il comporte une étape de filtration du gaz produit au moyen d'un moyen de filtration situé en aval des adsorbants.
- 10 - à l'étape b), on utilise au moins un échangeur de chaleur pour réchauffer le gaz de régénération et au moins un circuit de bypasse agencé de manière à permettre un by-pass de l'échangeur de chaleur.
- en tant qu'adsorbant, on utilise une zéolite faujasite de type LSX sans liant.
- le débit de régénération est entre 20 et 30% du débit d'adsorption.
- 15 - à l'étape a), la durée d'adsorption est comprise entre 90 et 120 minutes.
- une étape de distillation ou fractionnement à température cryogénique de l'air purifié de manière à produire de l'azote, de l'oxygène et/ou de l'argon.

20 Dans le cadre de la présente invention, la diminution des inerties thermiques est obtenue en utilisant un ou des adsorbants 1 de type radiaux avec circulation centrifuge du gaz de régénération, c'est-à-dire du centre de l'adsorbant 1 vers la périphérie, et avec, par contre, circulation centripète de l'air à purifier, c'est-à-dire de la périphérie vers le centre de l'adsorbant 1, comme schématisé sur la figure 1 ci-annexée, qui est une vue en coupe transversale d'un adsorbant 1 d'axe A-A, utilisable dans le cadre de la présente invention.

25 Plus précisément, l'air à purifier sous pression est introduit, via un premier orifice 10 situé dans le fond 12 de l'adsorbant 1, du côté de la paroi 2 périphérique extérieure de l'adsorbant contenant l'adsorbant agencé en un lit 3 d'adsorption de forme tridimensionnelle cylindrique avec volume central 16 creux, c'est-à-dire que l'air à purifier est envoyé au niveau de la périphérie latérale externe 8 du lit 3 d'adsorbant.

30 Les particules d'adsorbant constituant le lit 3 d'adsorbant sont retenues par deux grilles latérales 4, 5 perforées d'orifices de passage de gaz, situées de part et d'autre du lit 3

d'adsorption de manière à maintenir les particules dudit lit 3 dans leur position initiale durant la vie de l'équipement. En outre, le lit 3 repose sur une structure de soutien 6 de forme plate, bombée ou autre selon le cas.

L'air traverse, de manière centripète, successivement la grille 5, le lit 3 d'adsorbant et la grille 4 jusqu'à arriver au centre 16 de l'adsorbeur 1.

Les impuretés présentes dans le flux d'air à la température d'adsorption, typiquement entre 5 et 50°C environ sont adsorbées, pendant la phase d'adsorption, sur le lit d'adsorption 3 qui est formé d'un ou plusieurs adsorbants, de préférence le lit 3 contient une couche d'alumine et une couche de zéolite, notamment de type faujasite, en particulier une zéolite X ou LSX échangée ou non par des cations métalliques. Le type de zéolite à utiliser est choisi en fonction des impuretés à éliminer.

L'air purifié est récupéré au centre 16 de l'adsorbeur 1 et est évacué vers un lieu de stockage ou d'utilisation, par l'intermédiaire d'un deuxième orifice 9 situé au niveau du plafond 11 de l'adsorbeur 1.

Après une durée d'adsorption donnée, l'adsorbeur 1 est régénéré par introduction d'un gaz de régénération à une température supérieure à la température d'adsorption, par exemple de l'azote à une température de 50 à 250°C, le gaz de régénération étant introduit dans l'adsorbeur 1 par le deuxième orifice 9 et traverse le lit 3 de manière centrifuge, c'est-à-dire qu'il est introduit au centre 16 de l'adsorbeur et balaye ensuite le lit 3 d'adsorption en direction de la paroi externe 2, avant d'être évacué par le premier orifice 10.

En traversant le lit 3, le gaz de régénération se charge en impuretés, lesdites impuretés se désorbant du lit 3 sur lequel elles ont été piégées lors de l'étape d'adsorption précédente.

Grâce à ce type de configuration, le gaz chaud de régénération n'est plus en contact avec la paroi 2 de l'enveloppe externe de chaque adsorbeur 1, laquelle est destinée à résister mécaniquement à la pression, et la masse métallique interne en amont du ou des lits 3 d'adsorbants peut être réduite de façon notable.

Pour aller au delà, on réduit la taille d'un filtre interne 7 situé au centre de l'adsorbeur 1, en utilisant par exemple un filtre 7 de hauteur sensiblement moitié de la hauteur des lits 3 sans partie conique de distribution, voire même on déplace ce filtre 7 à l'extérieur de

l'adsorbeur 1, c'est-à-dire en le plaçant en aval de l'unité de prépurification de sorte qu'il ne se trouve pas agencé, à l'intérieur de l'adsorbeur, sur le circuit de régénération.

De manière alternative, comme montré en Figure 2, pour réduire les inertes thermiques, on peut installer un by-pass 14 autour du réchauffeur 13, que ce dernier soit à
5 vapeur, électrique ou de tout autre type.

Ainsi, il devient possible de passer très rapidement de la phase de chauffage (pour régénération) à la phase de refroidissement (pour adsorption) avec des variations de température de type créneau.

De même, il est possible de maintenir en chaud le circuit de chauffage 15, par
10 exemple en laissant l'entrée de vapeur ouverte ou plus généralement en maintenant le moyen de chauffage quel qu'il soit à un niveau adéquat, et éventuellement en créant une petite circulation de fluide à travers ce réchauffeur 13 et la liaison vers les adsorbeurs 1.

Du côté de la sortie du lit 3 de chaque adsorbeur 1, il convient d'éviter de chauffer la paroi extérieure 2 plus que nécessaire car cela signifie, d'une part, que la durée du chauffage
15 a été trop importante et, d'autre part, que le refroidissement va être lui aussi plus long que nécessaire.

Pour ce faire, il convient d'installer un système de contrôle d'énergie afin d'ajuster le chauffage au strict nécessaire. On peut par exemple prendre en compte le profil thermique à la sortie du front de chaleur pour corriger l'estimation faite à priori en fonction des conditions
20 opératoires, comme expliqué dans le document EP-A-1080773. Ainsi, la température maximale obtenue en sortie peut être sensiblement inférieure à la température de régénération en entrée d'adsorbeur. Cet écart dépend des conditions d'adsorption et de régénération (i.e. température et pression) mais il est généralement d'au moins 20° à 30°C.

Un autre intérêt de l'utilisation de lit à configuration radiale, dans ce cas, est que les
25 déperditions thermiques sont réduites au minimum puisque le front de chaleur circulant de l'intérieur vers l'extérieur n'est pas en contact avec les parois externes, lors du chauffage de l'adsorbant.

Le refroidissement doit être limité également par rapport à ce qui se fait classiquement, et d'autant plus que l'adsorbeur sera muni d'un dispositif d'isolation interne,

qui réduira la possibilité de déperdition thermique par chauffage inutile du métal constituant la structure, notamment les parois, de l'adsorbeur.

En particulier, pendant l'étape d'adsorption, la chaleur d'adsorption de l'eau élève de façon sensible la température de l'air (variation de température de 10°C par exemple), ce qui
5 implique que l'adsorption du CO₂ ne se passe pas à la température d'entrée de l'air mais à une somme correspondant à cette température augmentée de l'effet de la chaleur d'adsorption de l'eau.

Comme le front de chaleur se déplace plus vite que les fronts de matière, on peut montrer qu'il suffit de refroidir les lits à une température égale ou d'ailleurs même supérieure
10 à cette somme de températures pour obtenir des performances identiques. Le refroidissement final s'effectue en effet au moyen du gaz à traiter lui-même.

L'amélioration continue des adsorbants permet également de diminuer la capacité thermique du lit pour une quantité donnée d'impuretés adsorbées. On utilise donc préférentiellement les adsorbants développés spécifiquement pour ce type d'épuration
15 Lorsqu'on réduit la durée de l'étape d'adsorption, la zone de transfert de masse, c'est-à-dire la masse d'adsorbant dans laquelle il n'y a pas d'équilibre entre les concentrations de phases gazeuses et phases adsorbées, prend une importance grandissante et il est alors possible de diminuer le volume de cette zone de transfert de masse en utilisant des adsorbants de diamètre équivalent plus faible.

20 En effet, la limitation de la cinétique étant essentiellement due à la diffusion dans les macropores une réduction de taille s'accompagne d'une augmentation de la cinétique. et favorise l'atteinte des équilibres de phase

Comme le diamètre de chaque particule d'adsorbant intervient au carré dans la détermination de la cinétique d'adsorption, une réduction même modérée du diamètre
25 entraîne une amélioration sensible de la cinétique

Ainsi, il n'est généralement pas utile de descendre à des diamètres inférieurs à 1 à 1.5 mm même pour des TSA à cycle rapide, tel que décrit dans ce document.

Certains adsorbants ont vu leur cinétique intrinsèque augmenter grâce aux récents développements effectués sur ces produits, c'est en particulier le cas des zéolites X dites

14

sans liant pour lesquelles on a constaté à granulométrie égale une cinétique meilleure sous la forme dite sans liant que sous la forme plus ancienne avec liant.

Dans ce cas, aucune diminution de diamètre n'est nécessaire pour garder de bonnes performances avec des cycles raccourcis.

- 5 Comme on l'a dit, le choix de la taille des billes, de la géométrie d'adsorbant...fait partie du travail normal d'optimisation de l'unité et prend en compte à la fois investissement et énergie

La réduction du débit de régénération et donc la réduction du temps de cycle passe également par une optimisation des étapes de dépressurisation et de repressurisation.

- 10 Le débit de régénération peut ne pas être constant pendant la durée de la régénération. Par exemple, on peut avoir un débit plus élevé pendant la phase de refroidissement que pendant la phase de chauffage. Cela permet de diminuer la puissance du réchauffeur à température de sortie du réchauffeur fixée ou à puissance installée constante d'obtenir une température de sortie plus élevée. Cette réduction de débit ne peut aussi
15 intervenir qu'en fin de chauffage pour faire passer à travers l'adsorbant un pic de chaleur plus élevé et ainsi obtenir une meilleure qualité de la régénération. On note que ce pic de température peut être poussé à travers l'adsorbant avec un débit important de gaz de régénération, celui correspondant à la phase de refroidissement.

- Afin de raccourcir au maximum ces étapes sans créer de problèmes d'attrition ou
20 d'érosion, d'une part, et sans perturber le fonctionnement de la boîte froide, d'autre part, par les prélèvements cycliques d'air purifié, on utilise des vannes avec rampe d'ouverture et/ou fermeture et du côté de la boîte froide de l'unité de distillation cryogénique située en aval, un système de régulation avancé jouant sur les différents stockages liquides et gazeux pour effacer ou tout du moins aplanir les perturbations de débit.

- 25 Ainsi, contrairement à la pratique habituelle, le procédé de la présente invention permet de réaliser des cycles TSA de durée inférieure ou égale à 240 minutes, c'est à dire avec une phase d'adsorption inférieure ou égale à 120 minutes, tout en ne nécessitant que des débits de régénération inférieur à 35%, voire 30% du débit d'air, ce qui ne permet pas, pour la même application, d'utiliser un cycle de type PSA.

Exemple comparatif

Une comparaison a été faite entre un cycle TSA classique à lits superposés, à inertie thermique et temps d'inversion actuels, c'est-à-dire allant d'environ 30 minutes pour les cycles les plus longs à 15 minutes pour les cycles courts, et une unité TSA à cycle accéléré selon l'invention, selon le principe des Figures 1 et 2.

En valeur absolue, les débits de régénération indiqués en pourcentage du débit d'air à purifier, pour les différents cas envisagés, sont évidemment fonction des conditions opératoires, des règles de dimensionnement internes propres à chaque installation considérée, des technologies utilisées, de la qualité de l'isolation, de l'implantation, du type de réchauffeur... , mais le mécanisme même de la comparaison reste général et permet de comprendre les différents effets.

Le cycle TSA est un cycle d'épuration d'air pour lequel l'étape d'adsorption est opérée à 6 bars abs et à 25°C.

Le tableau I ci-après donne pour différentes durées d'adsorption le débit de régénération nécessaire exprimé en % du débit d'air.

Tableau I

Essai n°	Durée d'adsorption (en minutes)	Débit de régénération (% du débit d'air)
A	180	30
B	120	35
C	60	55

Comme on le voit dans le tableau I, l'augmentation notable du débit de gaz (azote par exemple) nécessaire à la régénération reflète l'importance prépondérante des inerties thermiques et des temps morts lorsqu'on raccourcit la durée de cycle puisque passer d'une durée de 180 min à 60 min implique approximativement un doublement du débit de régénération.

Or, pour des débits aussi importants, il devient avantageux d'utiliser un cycle de type PSA plutôt que TSA mais avec les inconvénients qui en découlent, comme expliqué ci-avant.

Partant de l'essai C du Tableau I, on a réalisé un essai D en utilisant un adsorbent de type radial et un by-pass total du réchauffeur, comme préconisé dans le cadre de la présente invention.

- De même partant de cet essai D, on a réalisé un essai E en introduisant, en outre, un raccourcissement de 30% des étapes transitoires, essentiellement de l'étape de dépressurisation (débit élevé rendu possible par la solution radiale), un système de régulation avancée du type décrit dans le document EP-A-1080773 et un refroidissement amélioré, c'est-à-dire limité à température due à l'adsorption de l'eau.

- Les résultats des essais D et E sont donnés dans le Tableau II ci-après ; l'essai C étant donné à titre comparatif.

Tableau II

Essai n°	Durée d'adsorption (en minutes)	Débit de régénération (% du débit d'air)
C	60	55
D	60	42
E	60	33

- On constate qu'en procédant de la sorte, on revient à un débit de régénération nécessaire du type de celui correspondant à des cycles 2 à 3 fois plus long (essai A et B du Tableau I) et ce, pour une durée d'adsorption de seulement 60 minutes, donc 2 à 3 fois plus courte que celle des essais A et B.

- Comme susmentionné, ces débits sont fonction des conditions opératoires et seraient plus faibles en cas de température d'adsorption plus basse ou de pression plus élevée, par exemple si l'air devait contenir moins d'eau à désorber.

- L'utilisation d'une température de régénération plus élevée permettrait aussi de diminuer le débit de régénération nécessaire.

Le procédé de l'invention s'avère donc avantageux sur les cycles 'courts' ou 'très courts', c'est-à-dire ceux de 120 minutes à 60 minutes, respectivement, mais il faut souligner qu'il peut l'être aussi pour des cycles de durée plus importante, en particulier allant jusqu'à

180 minutes ou plus, car il permet de réduire le débit de régénération et de produire une quantité maximale d'air purifié.

La technologie des adsorbants 'radiaux', c'est-à-dire à lit d'adsorbant agencé en forme de cylindre tridimensionnel, permet une grande souplesse de dimensionnement car, d'une part, elle s'affranchit des contraintes de vitesse limite, ce qui permet de réduire les sections de passage offertes aux gaz en circulation et, d'autre part, elle permet aussi d'installer d'importantes sections de passage associées à des lits de faibles épaisseurs si on souhaite privilégier la réduction des pertes de charge et par là l'énergie.

A titre d'exemple, deux exemples de dimensionnements d'unité TSA de types 'radiaux' selon l'invention aptes à assurer la purification d'un débit d'air élevé, à savoir un débit de 860000 Nm³/h à une pression de 7.5 bars abs. et à une température de 21°C, sont donnés dans le Tableau III ci-dessous.

Le débit de régénération en cycle court représente environ 30% de ce débit, soit 1.05 bar abs en sortie d'unité TSA pour une température de régénération de 150°C.

Suivant le coût local de l'énergie, on pourra par exemple adopter l'une ou l'autre des dimensionnements suivants.

Tableau III

	Exemple 1	Exemple 2
Diamètre virole (m)	5.5	5.3
Diamètre Grille extérieure (m)	4.6	4.4
Diamètre Grille intérieure (m)	2.6	2.7
Hauteur (m)	11.6	13.7

On remarque cependant que même avec des adsorbants classiques, à lits superposés, la mise en oeuvre de certains aspects du procédé de l'invention, tels que la mise à la température de régénération préalable du réchauffeur et du circuit de régénération, permet de diminuer le débit de régénération et, par là même, le temps de cycle à débit de régénération disponible donné.

Néanmoins, dans ce cas, les lits d'adsorbant sont obligatoirement peu épais et pour des débits d'air à purifier importants, c'est-à-dire de l'ordre d'au moins 100 000 Nm³/h, les

adsorbours seront difficiles à industrialiser et présenteront des volumes morts importants, i.e. que ce seront des adsorbours de type 'boite à fromage'. On utilisera alors plutôt des adsorbours sphériques ou préférentiellement cylindriques à axe horizontal.

Revendications

1. Procédé de prépurification d'air par adsorption mettant en œuvre deux récipients d'adsorption fonctionnant en parallèle, de façon alternée et en cycle TSA, chaque récipient
5 contenant au moins un adsorbant agencé en au moins un lit d'adsorption, chaque cycle d'adsorption comprenant au moins :

a) une étape d'adsorption durant laquelle au moins une partie des impuretés contenues dans l'air est éliminée par adsorption sur ledit adsorbant, à une température d'adsorption (T_{ads}), l'air traversant le lit d'adsorption de manière centripète,

10 b) une étape de régénération durant laquelle l'adsorbant utilisé à l'étape a) est régénéré par balayage avec un gaz de régénération à une température de régénération (T_{reg}), telle que $T_{reg} > T_{ads}$, le gaz de régénération traversant le lit d'adsorption de manière centrifuge, de manière à désorber les impuretés adsorbées à l'étape a),

c) une étape de mise en froid de l'adsorbant durant laquelle on opère une diminution
15 de la température de l'adsorbant ayant été régénéré à l'étape b),
caractérisé en ce que :

- à l'étape a), la durée d'adsorption (T_{ads}) est comprise entre 60 et 120 minutes,
- à l'étapes b), et éventuellement à l'étape c), le gaz de régénération est introduit
20 dans l'un ou l'autre des récipients d'adsorption de manière à balayer dans le sens centrifuge le lit contenant l'adsorbant utilisé à l'étape a), le débit de régénération étant au cours de ces étapes inférieur ou égal à 35% du débit d'adsorption, et

- à l'étape b), la température de régénération est atteinte au moyen d'un échangeur de chaleur agencé à l'extérieur des adsorbants.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, préalablement à l'envoi
25 du gaz de régénération dans un adsorbant à régénérer lors d'une étape b), on opère une mise à la température de régénération du réchauffeur de régénération servant à réchauffer le gaz de régénération et de tout ou partie du circuit de chauffage situé entre ledit réchauffeur et l'adsorbant à régénérer.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce qu'à l'étape b),
30 on contrôle au moins un paramètre de chauffage choisi dans le groupe formé par la durée de

chauffage, le niveau de température et le débit du gaz de régénération de sorte que la température maximale en sortie de chaque adsorbeur soit inférieure d'au moins 30°C à la température en entrée de l'adsorbeur considéré, de préférence d'au moins 60°C.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'à l'étape a),
5 on met en œuvre en tant qu'adsorbant au moins une zéolite et, de préférence, au moins une alumine.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'à l'étape b), le gaz de régénération est de l'azote ou un gaz riche en azote.

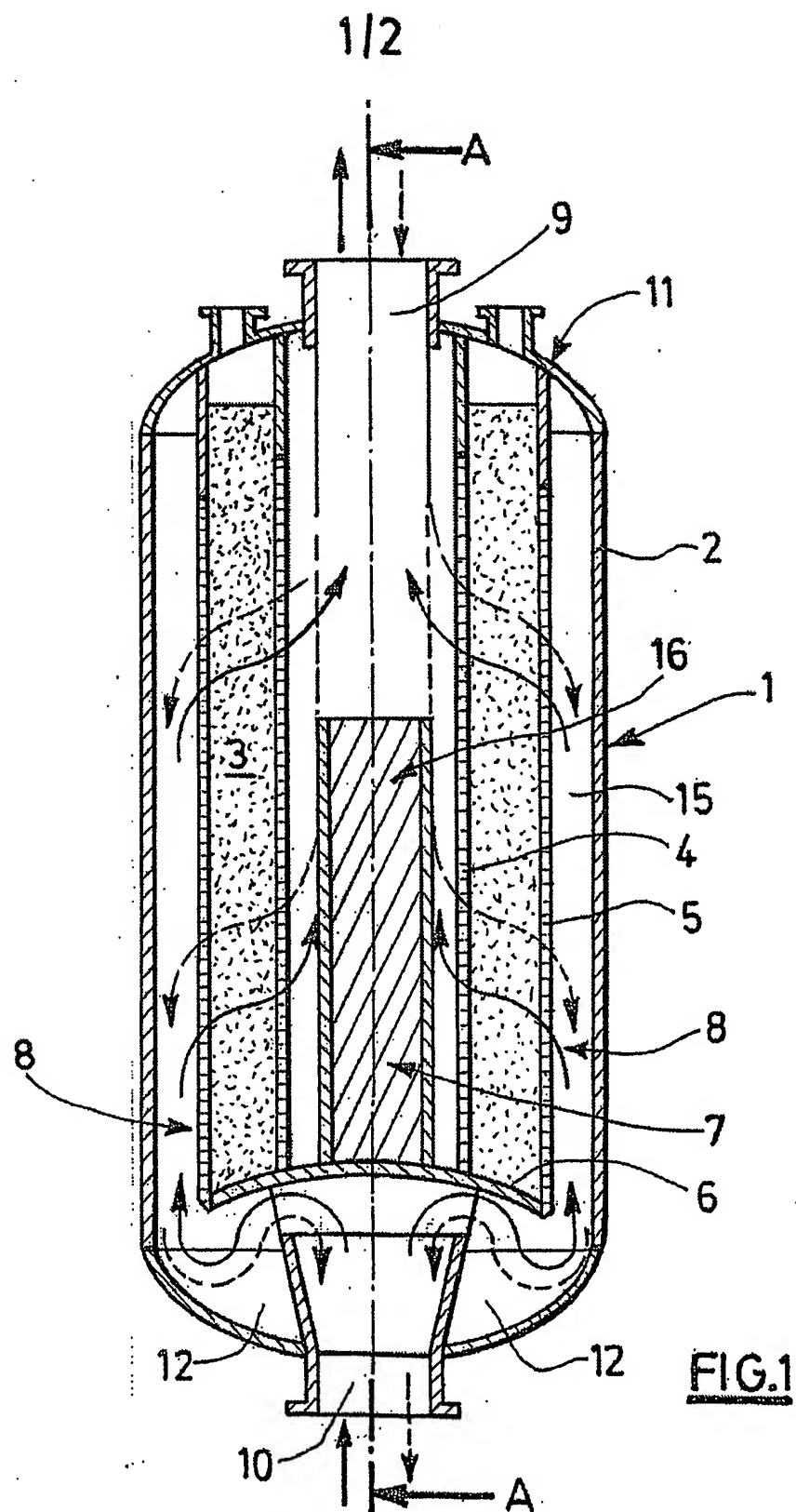
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il comporte
10 une étape de filtration du gaz produit au moyen d'un moyen de filtration situé en aval des adsorbeurs.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'à l'étape b),
on utilise au moins un échangeur de chaleur pour réchauffer le gaz de régénération et au moins un circuit de bypass agencé de manière à permettre un by-pass de l'échangeur de
15 chaleur.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'on utilise en tant qu'adsorbant une zéolite faujasite de type LSX sans liant.

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le débit de régénération est entre 20 et 30% du débit d'adsorption et/ou à l'étape a), la durée
20 d'adsorption (Tads) est comprise entre 90 et 120 minutes.

10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'il comporte, en outre, une étape de distillation ou fractionnement à température cryogénique de l'air purifié de manière à produire de l'azote, de l'oxygène et/ou de l'argon.



2/2

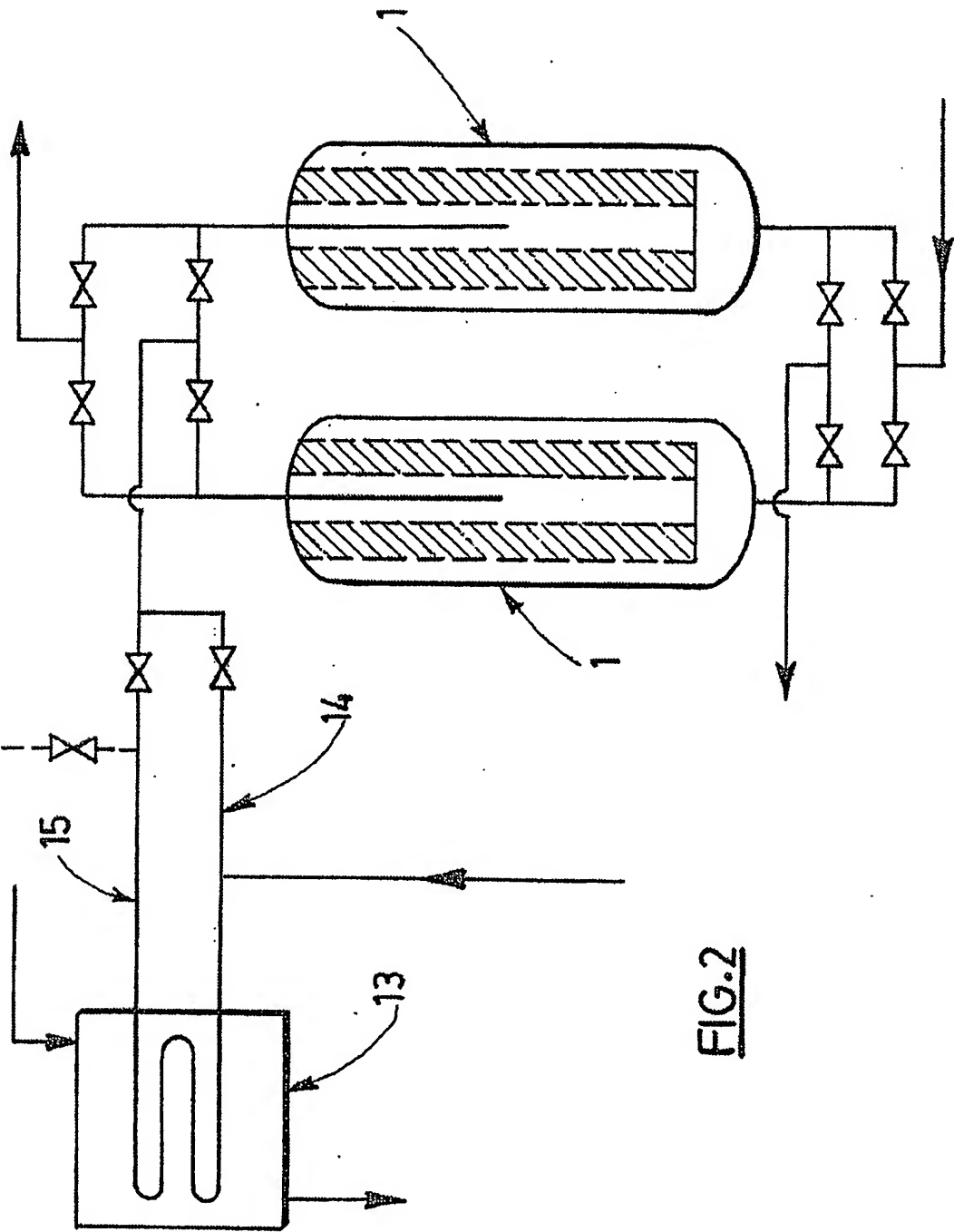


FIG.2

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B01D53/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 080 773 A (AIR LIQUIDE) 7 March 2001 (2001-03-07) paragraph '0033!; claims	1-10
X	EP 1 226 860 A (AIR PROD & CHEM) 31 July 2002 (2002-07-31) paragraphs '0027! - '0034!; claims 1,9-11; figures	1-10
X	EP 0 766 989 A (AIR PROD & CHEM) 9 April 1997 (1997-04-09) cited in the application claims; example 2; table 1	1-10
A	EP 1 291 067 A (AIR PROD & CHEM) 12 March 2003 (2003-03-12) cited in the application the whole document	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.*** Special categories of cited documents:**

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 November 2004

Date of mailing of the international search report

19/11/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Fourgeaud, D

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2004/050283

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 1080773	A	07-03-2001	FR	2798075 A1	09-03-2001
			EP	1080773 A1	07-03-2001
			US	6402809 B1	11-06-2002
EP 1226860	A	31-07-2002	EP	1226860 A1	31-07-2002
			US	2002134234 A1	26-09-2002
EP 0766989	A	09-04-1997	US	5614000 A	25-03-1997
			CA	2186682 A1	05-04-1997
			EP	0766989 A1	09-04-1997
			KR	192697 B1	15-06-1999
			ZA	9608326 A	03-04-1998
EP 1291067	A	12-03-2003	US	2003037672 A1	27-02-2003
			EP	1291067 A2	12-03-2003
			JP	2003175311 A	24-06-2003

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 B01D53/04

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 B01D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 1 080 773 A (AIR LIQUIDE) 7 mars 2001 (2001-03-07) alinéa '0033!; revendications	1-10
X	EP 1 226 860 A (AIR PROD & CHEM) 31 juillet 2002 (2002-07-31) alinéas '0027! - '0034!; revendications 1,9-11; figures	1-10
X	EP 0 766 989 A (AIR PROD & CHEM) 9 avril 1997 (1997-04-09) cité dans la demande revendications; exemple 2; tableau 1	1-10
A	EP 1 291 067 A (AIR PROD & CHEM) 12 mars 2003 (2003-03-12) cité dans la demande le document en entier	1-10

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe*** Catégories spéciales de documents cités:**

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

9 novembre 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

19/11/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Fourgeaud, D

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR2004/050283

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
EP 1080773	A	07-03-2001	FR	2798075 A1	09-03-2001
			EP	1080773 A1	07-03-2001
			US	6402809 B1	11-06-2002
EP 1226860	A	31-07-2002	EP	1226860 A1	31-07-2002
			US	2002134234 A1	26-09-2002
EP 0766989	A	09-04-1997	US	5614000 A	25-03-1997
			CA	2186682 A1	05-04-1997
			EP	0766989 A1	09-04-1997
			KR	192697 B1	15-06-1999
			ZA	9608326 A	03-04-1998
EP 1291067	A	12-03-2003	US	2003037672 A1	27-02-2003
			EP	1291067 A2	12-03-2003
			JP	2003175311 A	24-06-2003

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.